

# 掺铟硫化锌薄膜电致发光的动态特性\*

柳兆洪 江炳熙 陈谋智 刘瑞堂

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(1999 年 3 月 8 日收到; 1999 年 4 月 11 日收到修改稿)

报道了用分舟热蒸发研制的掺铟硫化锌薄膜器件电致发光的动态特性. 运用多段式指数衰减公式与高斯函数的乘积来描述薄膜发光的瞬态过程, 理论结果与实验数据十分接近, 表明薄膜的陷阱能级对器件发光的弛豫效应产生了影响.

PACC: 7830; 7860F; 7940

## 1 引 言

II-VI 族半导体材料具有优良的光敏探测及高效的可见发光特性而受到广泛重视, 在能源、信息产业中占有重要地位. 以  $\text{ZnS: Mn}^{2+}$  为发光层的单色 TFELD 已用于国防、仪表、交通等领域, 而蓝色 TFELD 也获得长足发展, 即将突破亮度的限制走向市场, TFELD 一旦实现全色化, 必将成为未来显示技术的主体. 掺稀土薄膜电致发光的动态显示、光在介质中的传播等, 要求对薄膜电致发光的动态特性进行深入探索. 研究薄膜表面势垒结构和杂质能级的变化对薄膜发光动态特性的影响<sup>[1,2]</sup>, 是深入研究薄膜发光动态特性的一个重要方面. 本文运用薄膜中能量传递机制的不同公式, 对器件的电致发光瞬态光谱进行拟合, 探索电致发光薄膜陷阱能级的变化对发光瞬态特性的影响.

## 2 实验方法

在光学多层镀膜机上用分舟热蒸发技术, 制备掺铟硫化锌薄膜器件, 有源层厚度约为 300 nm. 设计接口电路, 使瞬态仪与微机联接. 用具有一定幅度与占空比的单向矩形脉冲作为掺铟硫化锌薄膜器件的电致发光激发源(脉冲前沿小于 0.1  $\mu\text{s}$ , 后沿小于 0.5  $\mu\text{s}$ ). 通过平面光栅单色仪(WDG-J1 型)分光, 样品的瞬态信号被光电倍增管(RCA-C31034 等)探测, 经宽频带前置放大器(Model 115)放大, 瞬态仪(TCH-4000S)取样转存入微机. 探测系统的时间常数小于 1  $\mu\text{s}$ , 器件结构及实验装置的具体叙述见文献[3].

## 3 实验结果与讨论

用频率为 1 kHz, 脉冲宽度为 20  $\mu\text{s}$  的矩形脉冲激发  $\text{ZnS: Cu, Cl, Er}$  薄膜器件, 对铟的

\* 福建省自然科学基金(批准号: A97006)资助的课题.

${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  等特征发光谱线(对应于 520, 550, 660, 810 和 990 nm 等发射), 观察到衰减过程中的弛豫发光峰. 用多段式指数衰减公式(1)<sup>[4]</sup>、单分子中心传输模型公式(2)<sup>[5]</sup>、扩散限制弛豫传输模型公式(3)<sup>[6]</sup>等能量传递模型进行拟合,

$$I_1 = A_1 \exp(- (t - t_1)/\tau) + A_2 \exp(- (t - t_2)/\tau) + A_3 \exp(- (t - t_3)/\tau) + \dots, \quad (1)$$

$$I_2 = G[\tau_2 \exp(- t/\tau_2) - \tau_1 \exp(- t/\tau_1)]/(\tau_2 - \tau_1), \quad (2)$$

$$I_3 = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau} - \sqrt{\pi} \frac{C_n}{C_0} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} \left[ \frac{1 + 10.87 \frac{D}{D_0} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/2} + 15.5 \left(\frac{D}{D_0}\right)^2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{4/3}}{1 + 8.743 \frac{D}{D_0} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2/3}} \right]^{3/4}\right]. \quad (3)$$

上述三种公式拟合的曲线是单调衰减的, 在总体趋势上趋近于实际衰减曲线, 但都不能准确地描述弛豫发光峰(见图 1, 图 1 中曲线 1, 2, 3 分别对应(1), (2), (3)式). 这说明掺铒

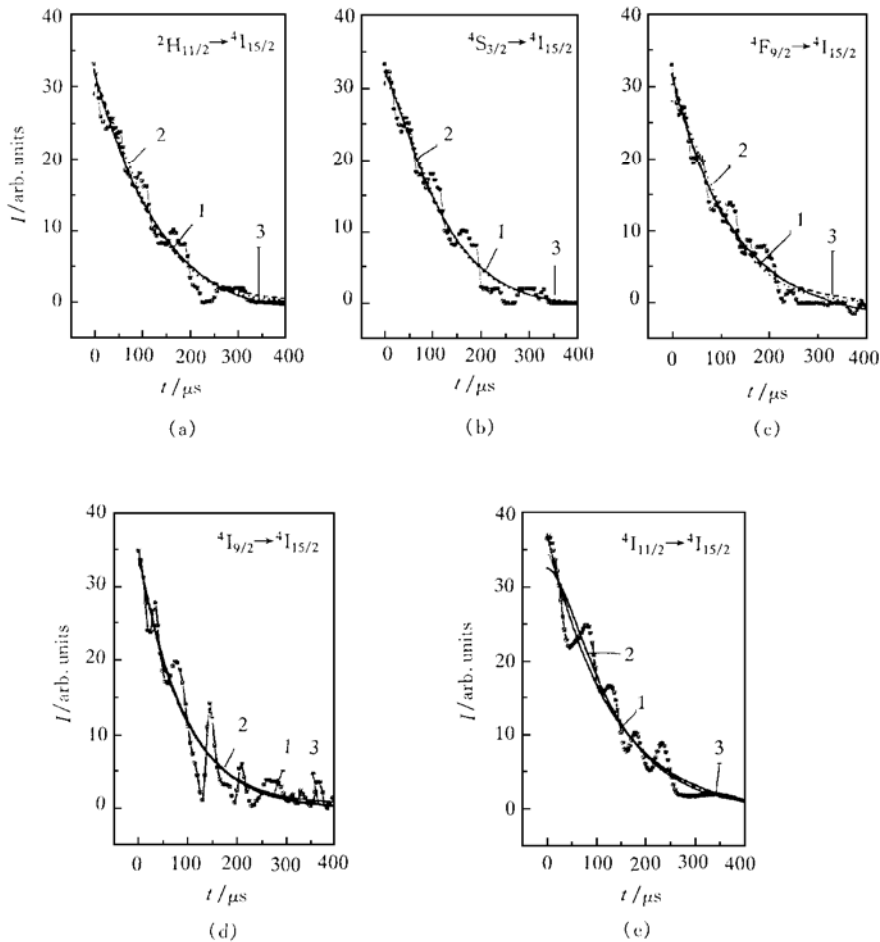


图 1 三种能量传递模型的拟合曲线 (a) — (e) 分别是铒 ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的衰减曲线.  $\circ$  — 为实验结果; — 为拟合曲线

硫化锌薄膜在电致发光过程中,  $\text{Er}^{3+}$  的激发是多途径的, 存在多种能量传递形式.

稀土掺杂荧光材料的发光衰减是一个非常复杂的过程, 它涉及激活剂能级、能带与激活剂之间的跃迁、陷阱储存能的释放及可能的反复俘获、释放载流子的过程, 因而不能用简单的表达式来描述. 通常用能带示意图(图 2)来表示稀土的发光过程<sup>[7-9]</sup>, 发光薄膜中  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $4f^{11}$  组态的能级低于硫化锌的价带顶,  $\text{Er}^{3+}$  离子的施主能级与  $5d'$  电子参与的激发组态有关<sup>[7]</sup>. 掺铒硫化锌薄膜中, 存在定域能级(多种陷阱和深俘获能级), 在矩形电脉冲激发下, 激发到  $\text{Er}^{3+}$  激发态能级中去的载流子会跃迁回到原来的基态, 而引起复合. 辐射复合以光的形式放出, 其大小等于跃迁前后两个能级差的能量, 定域能级中被释放载流子的非辐射复合过程向周围的激活剂、晶格传递能量或发射声子, 放出大小等于跃迁前后两个能级差的能量或热能.  $\text{Er}^{3+}$  的瞬态特性是描述处于激发态能级( ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ) 的  $\text{Er}^{3+}$  粒子, 辐射跃迁回到基态( ${}^4\text{I}_{15/2}$ ) 的发光衰减过程. 同时在电场作用下, 已被定域能级俘获的载流子, 经过一定的迟滞时间, 可以释放电子进入导带. 导带电子又被电子-声子的相互作用所控制, 并实现了基质与杂质离子(发光中心)的共振能量传递, 使发光中心( $\text{Er}^{3+}$ )受到激发. 由于硫化锌薄膜中存在各种类型陷阱, 所以衰减过程中的瞬态光谱, 可认为是多段式指数衰减与弛豫过程的非均匀展宽机制乘积的叠加, 即可表示为

$$I = \sum_n A_n \cdot \exp\left[-\left|\frac{t-t_n}{\tau}\right|\right] \cdot \exp\left[-\left|\frac{2\sqrt{\ln 2}(t-t_n)}{\Delta t_n}\right|^2\right]$$

$$= \sum_n A_n \cdot E_n \cdot G_n, \quad (4)$$

式中  $A_n$  表示多段式指数衰减过程的弛豫峰强度,  $E_n$  表示多段式指数衰减函数,  $G_n$  表示高斯函数, 所采集的实验数据按(4)式进行拟合并作图(图 3). 发现(4)式描述的曲线与实验数据较为吻合, 说明(4)式较好地描述了掺铒硫化锌薄膜电致发光的瞬态过程. 不同器件的弛豫发光谱存在一定的差异, 但却能被(4)式所拟合. 各发光弛豫峰拟合曲线的积分面积如表 1 所示, 表中  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$ , ...,  $\Delta S_n$  是谱线衰减过程中各弛豫发光峰的积分面积. 它反映了各定域能级的陷阱浓度. 由表 1 数据的统计规律可见, 被测样品的  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_3$  数据较大, 反映出第一与第三个陷阱浓度较大. 根据上述掺铒硫化锌的能带图, 陷阱能级中贮存能的释放, 并不是直接传递给  $\text{Er}^{3+}$  发光中心, 而是通过基质与发光中心的共振能量传递来实现. 电子从高能级以无辐射跃迁形式向低能级弛豫, 其弛豫概率  $w = w_0 \exp(-\alpha \Delta E)$ . 因而处于较低激发态陷阱能级的粒子浓度应比处在高能态陷阱能级的粒子浓度小,  ${}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  比  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的各发光弛豫峰的积分面积小. 这从拟合结果也获得了证实. 不同样品电致发光的弛豫特性存在差异, 对不同薄膜器件作 XPS 剖析和表面 XRD 测量, 研究其体陷阱与界面态对发光弛豫过程的影响, 待

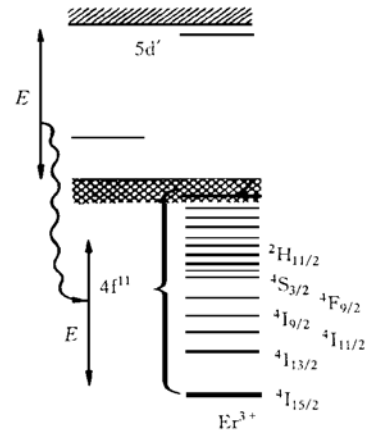


图 2 硫化锌中  $\text{Er}^{3+}$  的能级位置

另文详述.

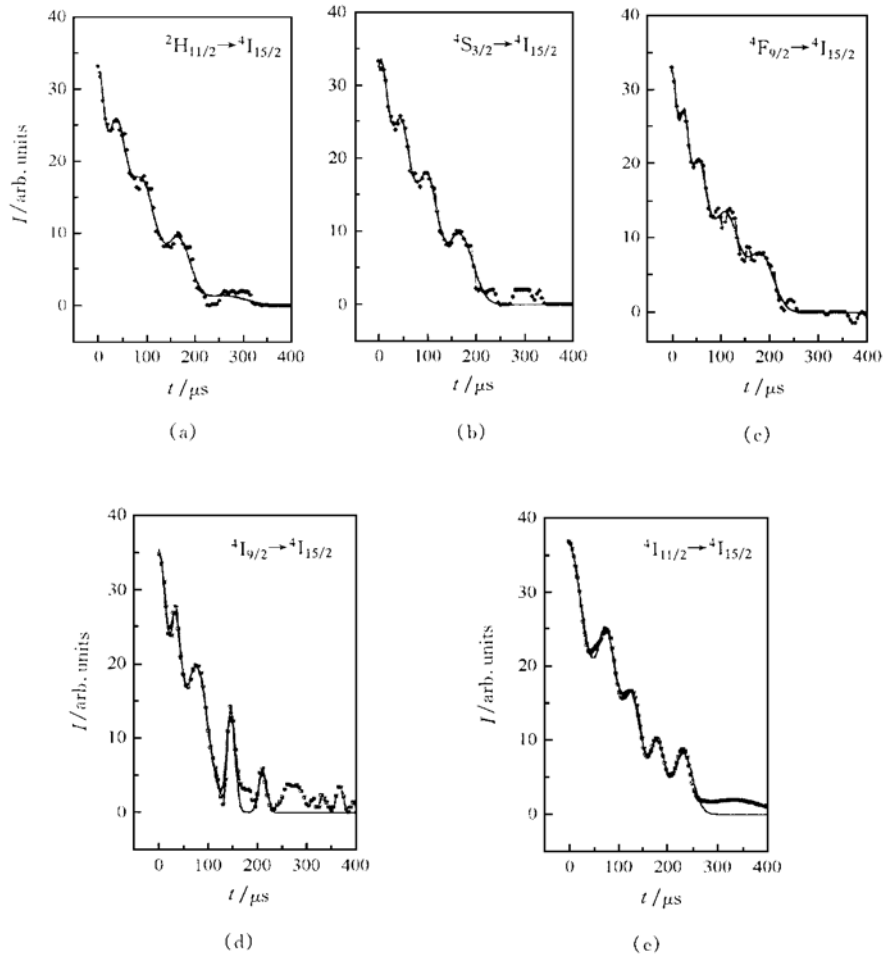


图3 复合函数的拟合曲线 (a)–(e)分别是铈 $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的衰减曲线  
...为实验结果; —为拟合曲线

表1 样品中各发光弛豫峰积分面积

| 能 级   | 弛豫峰积分面积/ $10^3 \mu\text{s}$ |              |              |              |              |
|---|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|   | $\Delta S_1$                | $\Delta S_2$ | $\Delta S_3$ | $\Delta S_4$ | $\Delta S_5$ |
| $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ | 0.75                        | 0.33         | 0.57         | 0.19         | 0.16         |
| $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  | 0.62                        | 0.24         | 0.60         | 0.43         | 0.32         |
| $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  | 0.58                        | 0.24         | 0.52         | 0.58         | 0.18         |
| $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  | 0.29                        | 0.12         | 0.22         | 0.11         | 0.13         |
| $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ | 0.27                        | 0.12         | 0.09         | 0.04         | 0.04         |

综上所述,由于制膜过程中种种物理与化学因素的影响,使薄膜发光层内存在大量的点缺陷.  $\text{ZnS:Er}^{3+}$  发光薄膜光致发光谱的研究发现<sup>[10,11]</sup>,薄膜中主要的点缺陷有界面态

产生的一定数量的浅施主中心,它是低于导带底 0.12 eV 的陷阱能级. 薄膜表层的氧、碳吸附及水吸附,破坏表层晶格的周期性,也将产生多种陷阱能级<sup>[12]</sup>;发光层内  $\text{Er}^{3+}$  离子置换  $\text{Zn}^{2+}$  的替位缺陷;还有 S 空位  $V_S$ 、Zn 空位  $V_{Zn}$ 、浅施主  $\text{Cl}_s$ 、深受主  $\text{Cu}^+$  等点缺陷. 当薄膜中  $\text{Er}^{3+}$  发光中心,受激发产生特征谱线的发光,薄膜界面与薄膜中一些陷阱和深俘获能级受到电场激活并将激活能“存储”起来. 在  $\text{Er}^{3+}$  发光的衰减过程中,定域能级里“存储”的部分能量将传递给  $\text{Er}^{3+}$  发光中心,使其出现“再激发”. 掺铒硫化锌薄膜电致发光的弛豫发光峰能从一个侧面反映出薄膜中陷阱能级的深度与俘获载流子的浓度. 表面势由于复杂的表面吸附会形成点缺陷,薄膜多晶又引起无序散射势,这些都表现出非均匀展宽机制<sup>[13]</sup>,对  $\text{Er}^{3+}$  发光弛豫产生影响,致使多段式指数衰减公式与高斯函数复合,可较准确地描述发光衰减的这一瞬态特性.

- [1] 张翔九, 半导体学报, **8**(1987), 643 [Zhang Xiang-jiu, *Chinese Journal of Semiconductors*, **8**(1987), 643(in Chinese)].
- [2] 班大雁、张海峰、李永平等, 物理学报, **45**(1996), 1526 [Ban Da-yan, Zhang Hai-feng, Li Yong-ping *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **45**(1996), 1526(in Chinese)].
- [3] 柳兆洪、连伟, 厦门大学学报(自然科学版), **32**(1993), 579 [Liu Zhao-hong, Lian Wei, *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci.)*, **32**(1993), 579(in Chinese)].
- [4] 柳兆洪、洪良基, 厦门大学学报(自然科学版), **30**(1991), 33 [Liu Zhao-hong, Hong Liang-ji, *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci.)*, **30**(1991), 33(in Chinese)].
- [5] E. Chimczak, *Journal of Luminescence*, **39**(1988), 247.
- [6] C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1994), 524.
- [7] A. S. Maifunin, *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*(Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1979), pp. 141—194.
- [8] F. Williams, *Luminescence of Inorganic Solids*(Academic Press, London, New York, 1966), pp. 1—52.
- [9] W. W. Anderson, S. Razi, D. J. Walsh, *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 1153.
- [10] 陈振湘、孙书农、刘瑞堂, 厦门大学学报(自然科学版), **27**(1988), 59 [Chen Zhen-xiang, Sun Shu-nong, Liu Rui-tang, *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci.)*, **27**(1988), 59(in Chinese)].
- [11] 娄志东、徐征、徐春祥等, 科学通报, **43**(1998), 1210 [Lou Zhi-dong, Xu Zheng, Xu Chun-xiang *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **43**(1998), 1210(in Chinese)].
- [12] Liu Zhao-hong, Wang Yu-jiang, Chen Mou-zhi *et al.*, *Acta Physica Sinica(Overseas Edition)*, **7**(1998), 209.
- [13] 陆卫、刘兴权、陈效双等, 量子电子学报, **14**(1997), 396 [Lu Wei, Liu Xing-quan, Chen Xiao-shuang *et al.*, *Chinese Journal of Quantum Electronics*, **14**(1997), 396(in Chinese)].

## DYNAMICAL CHARACTERISTICS OF ELECTROLUMINES- CENCE IN ZINC SULFIDE THIN FILM DEVICES DOPED WITH ERBIUM\*

LIU ZHAO-HONG JIANG BING-XI CHEN MOU-ZHI LIU RU-TANG

(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*)

(Received 8 March 1999; revised manuscript received 11 April 1999)

### ABSTRACT

The dynamical characteristics of electroluminescence in zinc sulfide thin film devices doped with erbium prepared by thermal evaporation with two boats are reported. The transient process of the thin film luminescence is described by a compound function including the product of an exponential function and a Gaussian function. The results fitted with this function are in good agreement with the experimental data. It is worthing to point out that the trap level may influence the relaxation effect of luminescence of devices.

**PACC:** 7830; 7860F; 7940

---

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. A97006).